УДК 541.14

ФОТОЛИЗ СИСТЕМ "АЗИД СВИНЦА – ТЕЛЛУРИД КАДМИЯ"

Э.П. Суровой, Л.Н. Бугерко, С.В. Расматова

Кемеровский государственный университет
E-mail: epsur@kemsu.ru

При исследовании кинетических и спектральных закономерностей фотолиза систем PbN_6(Ам)–CdTe в зависимости от интенсивности падающего света установлено, что наряду с уменьшением скорости фотолиза и фототока в области собственного поглощения PbN_6(Ам) добавка CdTe расширяет область спектральной чувствительности, а предварительная обработка систем светом (λ=365 нм) увеличивает скорость фотолиза. В результате анализа результатов измерений вольтамперных характеристик, контактной разности потенциалов, контактной фотоЭДС построены диаграммы энергетических зон и предложена модель фотолиза систем PbN_6(Ам)–CdTe, включающая стадии генерации, рекомбинации, перераспределения неравновесных носителей в контактном поле, образования продуктов фотолиза, а также формирования микрогетерогенных систем PbN_6(Ам)–Pb (продукт фотолиза)–CdTe.

Исследование природы и закономерностей процессов в гетерогенных системах светочувствительная соль – металл (полупроводник) представляет интерес как для физики и химии твёрдого состояния и общей теории гетерогенного катализа, так и в связи с возможностью создания на их основе новых систем с регулируемым уровнем фоточувствительности [1–8]. Изучение темновых и фотопроцессов в системах на основе азида свинца [1, 9–11], который сочетает достоинства модельных соединений (имеет относительно несложный состав и структуру, простой состав продуктов фотолиза, обладает достаточной фоточувствительностью и внутренним фотоэффектом), используется в технике – актуально как в научном, так и практическом отношении. В настоящем сообщении приведены результаты цикла работ, направленного на исследование влияния добавок теллурида кадмия на кинетические и спектральные закономерности фотолиза азида свинца в вакууме ($1\cdot10^{-5}$ Па) и на выяснение причин, вызывающих наблюдаемые изменения CdTe фотохимической и фотоэлектрической чувствительности азида свинца.

Объекты и методы исследования

Азид свинца (марки Ам) – PbN_6(Ам) синтезировали методом двухструйной кристаллизации медленным (в течение 60 мин) сливанием "струя в струю" водных 0,2 н растворов дважды перекристаллизованного технического азида натрия и нитрата свинца (квалификации "хч") при pH 3. Образцы для исследований готовили тщательным перемешиванием (в сухом состоянии и в этиловом спирте) соответствующих навесок азида свинца и CdTe с последующей сушкой и прессованием при давлении $4\cdot10^3$ кг·см$^{-2}$ таблеток диаметром 1 см. Кроме того, CdTe наносили методом термического испарения при давлении ~10^{-4} Па, используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М, на освещаемую поверхность таблеток PbN_6(Ам). Измерения скорости фотолиза ($V_Ф$), фототока ($i_Ф$) и фотоЭДС ($U_Ф$) образцов осуществляли при давлении ~10^{-5} Па. В качестве источников света применяли ртутную (ДРТ-250) и ксеноновую (ДКсШ-1000) лампы. Актинометрию источников излучения проводили при помощи радиационного термоэлемента РТ-0589. Закономерности фотолиза образцов изучали на экспериментальном комплексе, включающем вакуумную, масс-спектрометрическую и оптическую системы, а измерения $i_Ф$ и $U_Ф$ – на установке, включающей электрометрический вольтметр В7-30, либо электрометр TR-1501 [9]. Спектры диффузного отражения (ДО) до и после облучения образцов измеряли при давлении ~10^{-4} Па, используя устройство [12], на спектрофотометре СФ-4А с приставкой ПДО-1 и при давлении 101,3 кПа на спектрофотометре Specord-M40 с приставкой на отражение 8°/d [13]. Контактную разность потенциалов (КРП) между PbN_6(Ам), CdTe и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [8].

Результаты и обсуждение

При сопоставлении кинетических закономерностей $V_ф$ PbN_6(Ам) и систем PbN_6(Ам)–CdTe (рис. 1) видно, что наряду с уменьшением CdTe $V_ф$ в собственной области поглощения азида свинца образцы проявляют общие кинетические закономерности. В полях интенсивного облучения (I>$1\cdot10^{14}$ см$^{-2}$·с$^{-1}$) на кинетических кривых $V_ф$ систем PbN_6(Ам)–CdTe проявляются характерные для индивидуального азида свинца участки [10, 11]: I – нестационарный, II – стационарный, III – возрастания, IV – насыщения. Снижение интенсивности падающего света приводит к уменьшению $V_ф$, а также к увеличению продолжительности участков кинетических кривых $V_ф$. Продолжительное (более одного месяца) хранение образцов в "атмосферных" условиях, предварительные тепловая и световая обработки, а также обработка азида свинца в восстановительной среде уменьшают (вплоть до полного исчезновения) начальный максимум на кинетических кривых $V_ф$. Видно (рис. 1, кривая 3), что повторное облучение образцов (после прерывания света на II участке) не приводит к заметному изменению значений $V_ф$ на II, III, IV участках кинетических кривых $V_ф$.

После предварительной обработки образцов светом до IV участка кинетических кривых $V_ф$ монотонно возрастает до постоянного значения (рис. 1, кривая 4). Последующая обработка предварительно экспонированных образцов в окислительной среде,

хранение в "атмосферных" условиях и при давлении $1\cdot10^{-3}$ Па в течение одного месяца приводит к частичному восстановлению формы кинетических кривых $V_ф$. После прекращения экспонирования PbN_6(Ам) и систем PbN_6(Ам)–CdTe на разных участках кинетических кривых $V_ф$ наблюдается участок темнового постгазовыделения *V*. Видно, что кривые постгазовыделения состоят из двух участков – "быстрого" и "медленного". С увеличением времени экспонирования и интенсивности падающего света продолжительность постгазовыделения возрастает за счет увеличения временного интервала "медленной" составляющей, а с понижением температуры постгазовыделение сокращается за счет уменьшения временного интервала "медленной" составляющей. Установлено, что при *T*=293 К анаморфозы постгазовыделения PbN_6(Ам) [10, 11] и систем PbN_6(Ам)–CdTe, построенные в координатах $\ln C_{N_2}=f(\tau)$, независимо от времени предварительного экспонирования и интенсивности падающего света – линейны. В табл. 1 приведены константы скорости (*k*) процессов, ответственных за постгазовыделение, после прерывания света на I, II и IV участках кинетической кривой $V_ф$.

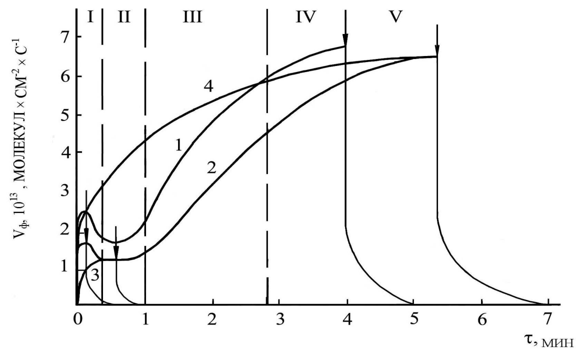


Рис. 1. *Кинетические кривые скорости фотолиза ($V_Ф$) PbN_6(Ам) (1) и систем PbN_6(Ам)–CdTe (2–4) при λ=365 нм и интенсивности падающего света $2\cdot10^{15}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$ до (1, 2) и после прерывания освещения на II (3) и IV (4) участках кинетических кривых. Стрелками обозначены моменты выключения света*

Таблица 1. *Константы скорости (k, с$^{-1}$) темнового постгазовыделения*

Образец	Участки кинетической кривой $V_Ф$		
	I	II	IV
PbN_6(Ам)	(4,32±0,16)·10^{-2}	(3,10±0,15)·10^{-2}	(2,40±0,12)·10^{-3}
PbN_6(Ам)–CdTe	(4,20±0,08)·10^{-2}	(3,95±0,05)·10^{-2}	(2,30±0,05)·10^{-3}

На рис. 2 приведены спектральные распределения $V_ф$ систем PbN_6(Ам)–CdTe при облучении их светом равной интенсивности при температуре 293 К, построенные по стационарным участкам (II) кинетических кривых $V_ф$. Видно, что создание систем PbN_6(Ам)–CdTe, наряду с уменьшением $V_ф$ в собственной области поглощения PbN_6(Ам), приводит к появлению заметного фоторазложения в длинноволновой области спектра, соответствующей области поглощения и фотоэлектрической чувствительности CdTe.

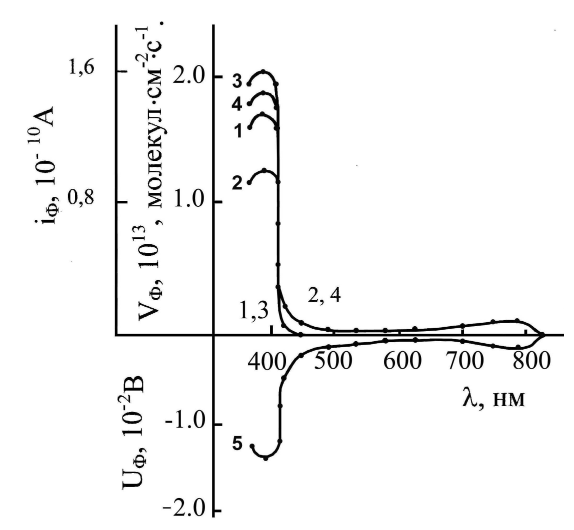


Рис. 2. *Спектральное распределение скорости фотолиза (1, 2), фототока (3, 4), фотоЭДС (5) PbN_6(Ам) (1, 3) и PbN_6(Ам)–CdTe (2, 4, 5) при I = $2\cdot10^{15}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$*

Длинноволновый край ДО PbN_6(Ам) [10] и PbN_6(Ам)–CdTe совпадает и составляет λ=410 нм. Формирование систем PbN_6(Ам)–CdTe и обработка их светом из области λ=365 нм приводит к уменьшению ДО PbN_6(Ам) в диапазоне 410...850 нм (рис. 3).

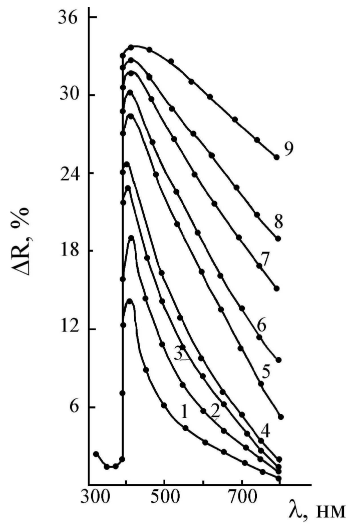


Рис. 3. *Изменение отражательной способности систем PbN_6(Ам)–CdTe в зависимости от времени облучения светом: 1) 10 с, 2) 20 с, 3) 40 с, 4) 60 с, 5) 2 мин, 6) 4 мин, 7) 8 мин, 8) 20 мин, 9) 90 мин. λ=365 нм, I = $3,17\cdot10^{15}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$*

При временах облучения, соответствующих реализации I и II участков на кинетических кривых $V_ф$ наряду с уменьшением ДО в диапазоне 400...800 нм на спектральных кривых ДО появляется максимум при λ≈400...450 нм. Дальнейшее увеличение времени световой обработки (до участка IV) приводит к уширению полосы и смещению максимума в длинноволновую область спектра. Хранение облученных образцов в течение 24 ч при *T*=293 К и *P*=101,3 кПа приводит к частичному восстановлению ДО образцов в области λ≥400 нм. Установленное совпадение кинетических зависимостей изменения количеств

фотолитического металла (C_{Me}), рассчитанных по результатам измерений кинетических кривых $V_ф$ при различных интенсивностях падающего света, со значениями площадей (S), соответствующих изменению ДО систем PbN_6(Ам)–CdTe в процессе облучения, а также результаты представленные в [10, 11] свидетельствуют о том, что наблюдаемые в результате облучения образцов изменения на спектральных кривых ДО систем PbN_6(Ам)–CdTe обусловлены образованием свинца – продукта фотолиза азида свинца, а максимум – формированием частиц свинца соответствующего размера. Причём, твёрдофазный (свинец) и газообразный (азот) продукты фотолиза систем образуются в стехиометрическом соотношении и, в основном, на поверхности образцов. В табл. 2 приведены константы скорости фотолиза систем PbN_6(Ам)–CdTe, оценённые по тангенсу угла наклона зависимостей $\ln S = f(\tau)$ и $\ln C_{Me} = f(\tau)$.

Таблица 2. *Константы скорости фотолиза, рассчитанные по кинетическим кривым скорости фотолиза ($k_{1ф}$) и спектрам диффузного отражения ($k_{1ДО}$), I=3,17·10^{15} см$^{-2}$·с$^{-1}$*

Образец	$k_{1ф}$, с$^{-1}$	$k_{1ДО}$, с$^{-1}$
PbN_6(Ам)	(5,90±0,47)·10^{-2}	(5,80±0,48)·10^{-2}
PbN_6(Ам)–CdTe	(4,70±0,35)·10^{-2}	(4,50±0,30)·10^{-2}

Для выяснения энергетического строения контактов азида свинца с теллуридом кадмия и причин, вызывающих наблюдаемые изменения $V_ф$ азида свинца в разных спектральных областях, были измерены вольтамперные характеристики (ВАХ), $i_ф$ и $U_ф$ систем PbN_6(Ам)–CdTe, а также измерены значения КРП между PbN_6(Ам), CdTe и относительным электродом из платины. На рис. 2 приведены кривые спектрального распределения $i_ф$ и $U_ф$ систем PbN_6(Ам)–CdTe. Видно, что кривые спектрального распределения $V_ф$, $i_ф$ и $U_ф$ коррелируют, а знак $U_ф$ отрицательный со стороны PbN_6(Ам). В результате измерения ВАХ в диапазоне внешних напряжений (–3...+3 В) было установлено, что эффект "выпрямления" отсутствует.

Представленные результаты свидетельствуют о контактной фотоэлектрической природе наблюдаемых эффектов изменения добавкой теллурида кадмия $V_ф$ азида свинца в разных спектральных областях. Это, прежде всего, следует из корреляции кривых спектрального распределения $V_ф$ и $i_ф$ со спектрами поглощения и кривыми спектрального распределения $i_ф$ PbN_6(Ам) и CdTe. Формирование фотоЭДС в различных спектральных областях, отвечающих областям поглощения PbN_6(Ам) и CdTe, прямо свидетельствует о разделении неравновесных носителей заряда на контактах.

Фотохимические проявления фотоэлектрических процессов могут быть вызваны перераспределением под действием контактного поля электрон-дырочных пар, генерированных светом в области пространственного заряда (ОПЗ) контактирующих партнёров. Согласно соотношениям термоэлектронных работ выхода контактирующих партнёров (табл. 3) [9] при сближении изолированных PbN_6(Ам) и CdTe следовало ожидать эффектов "выпрямления" на ВАХ, а также одинакового по всему спектру, но положительного со стороны PbN_6(Ам) знака $U_ф$.

Таблица 3. *Контактная разность потенциалов между PbN_6(Ам), CdTe и относительным электродом из платины*

Материал	КРП (T=293 K)	
	P=1·10^{5} Па	P=1·10^{-5} Па
PbN_6(Ам)	+0,28	+0,46
CdTe	+0,64	+0,64

Однако, как показали измерения эффекты "выпрямления" на ВАХ систем PbN_6(Ам)–CdTe отсутствуют, а знак $U_Ф$ не соответствует ожидаемому из соотношений работ выхода контактирующих партнеров. Эти факты, а также результаты работ [9–11, 14] свидетельствуют о значительной концентрации и решающей роли собственных поверхностных электронных состояний (СПЭС) у азида свинца и поверхностных электронных состояний на контактах азида свинца с теллуридом кадмия (ПЭСК) в процессах перераспределения носителей заряда в темноте и при их облучении. При создании контактов азида свинца и CdTe происходит обмен равновесными носителями заряда до тех пор, пока в системах не установится термодинамическое равновесие. Характер приповерхностных изгибов зон у азида свинца и теллурида кадмия, определяющий вид донорно-акцепторного воздействия CdTe на фотолиз PbN_6(Ам), приведен на рис. 4.

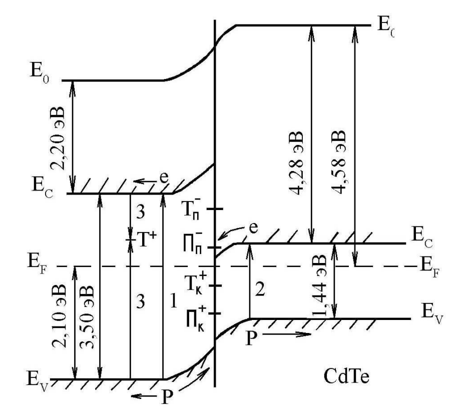


Рис. 4. *Диаграмма энергетических зон систем PbN_6(Ам)–CdTe. E_V – уровень потолка валентной зоны, E_C – уровень дна зоны проводимости, E_f – уровень Ферми, E_0 – уровень вакуума, R^+ – центр рекомбинации*

При воздействии на системы PbN_6(Ам)–CdTe света из области собственного поглощения азида свинца имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар в азиде свинца и CdTe (рис. 4, переходы 1, 2).

$$N_3^- \rightarrow p + e.$$

Так как квантовый выход фотолиза систем PbN_6(Ам)–CdTe при экспозиции $\tau \leq 1$ мин составляет 0,002...0,010, то часть фотоиндуцированных носителей заряда рекомбинирует (рис. 4, переходы 3)

$$T^+ + e \rightarrow T^0 + p \rightarrow T^+,$$

где T^+ – центр рекомбинации. Генерированные в ОПЗ PbN_6(Ам) и CdTe пары носителей заряда перераспределяются в контактном поле, которое обусловлено несоответствием работ выхода контактирующих партнеров (табл. 3), наличием СПЭС и ПЭСК. Неравновесные дырки из валентной зоны PbN_6 (Ам) и неравновесные электроны из зоны проводимости CdTe переходят на уровни СПЭС (T_{Π^-}, T_{Π^+}) и ПЭСК (Π_{K^-}, Π_{K^+}). Осевшие на уровнях ПЭСК электроны и дырки могут рекомбинировать или обмениваться с близлежащими зонами CdTe и PbN_6(Ам).

При экспонировании систем PbN_6(Ам)–CdTe светом из области поглощения CdTe имеет место интенсивная генерация электрон-дырочных пар в CdTe (рис. 4, переход 2). Генерированные в ОПЗ CdTe неравновесные носители заряда перераспределяются в контактном поле с переходом электронов из зоны проводимости CdTe на уровни СПЭС и ПЭСК. Реализуемый знак $U_ф$ (рис. 2) со стороны азида свинца свидетельствует о возможности осуществления указанных переходов. Одновременно с отмеченными переходами, которые приводят к формированию $U_ф$ (и смещению энергетических уровней у контактирующих партнеров) имеют место потоки равновесных носителей заряда. В итоге, концентрация дырок в ОПЗ азида свинца будет изменяться по сравнению с концентрацией их в индивидуальном азиде. Результирующее изменение концентрации дырок в ОПЗ азида свинца приведет к соответствующему понижению $i_ф$ и $V_ф$ в собственной области поглощения азида (рис. 1, 2) и появлению $i_ф$ и фотолиза в длинноволновой области спектра (рис. 3), отвечающей области поглощения и фотоэлектрической чувствительности CdTe, по принимаемым для фотолиза АТМ реакциям образования азота:

$$p + V_K^- \to V_K^0 + p \to V_K^+ \to 3\,N_2 + 2\,V_A^+ + V_K^-,$$

где V_K^- и V_A^+ – катионная и анионная вакансии.

Мы полагаем, что СПЭС азида свинца [9, 14] и ПЭСК являются центрами формирования фотолитического свинца:

$$T_\Pi{}^0 + Me^+ \leftrightarrow (T_\Pi\,Me)^+ + e \leftrightarrow \ldots \leftrightarrow (T_\Pi\,Me_m)^+,$$

$$\Pi_K{}^0 + Me^+ \leftrightarrow (\Pi_K\,Me)^+ + e \leftrightarrow \ldots \leftrightarrow (\Pi_K\,Me_m)^+.$$

Наблюдаемое уменьшение $V_ф$ на участке I в процессе и после предварительного экспонирования образцов (рис. 1) подтверждает необратимый расход поверхностных центров. В процессе роста частиц фотолитического свинца формируются микрогетерогенные системы азид – металл (продукт фотолиза) [11]. Генерированные в ОПЗ азида свинца пары носителей перераспределяются в контактном поле, сформированном из-за несоответствия между термоэлектронными работами выхода азида свинца и фотолитического свинца, с переходом неравновесных дырок из валентной зоны PbN_6(Ам) в свинец

$$(T_\Pi\,Me_m)^- + p \to (T_\Pi\,Me_m)^0.$$

Одновременно имеет место фотоэмиссия электронов из свинца в зону проводимости азида свинца. Эти процессы согласно [11] могут стимулировать диффузию ионов к растущим частицам

$$(T_\Pi\,Me_m)^0 + Me^+ \to (T_\Pi\,Me_{m+1})^+.$$

Мы полагаем, что при фотолизе систем PbN_6(Ам)–CdTe (также как и для PbN_6(Ам) [11]) имеет место увеличение не только размеров, но и числа частиц фотолитического свинца. В итоге будут расти концентрация дырок в ОПЗ азида свинца и $V_ф$ (рис. 1, участок III). В процессе фотолиза граница контактов азид свинца – CdTe покрывается слоем фотолитического свинца и при больших степенях превращения фотохимические процессы в системах PbN_6(Ам)–CdTe будут в значительной степени определятся фотоэлектрическими процессами на границе PbN_6(Ам)–Pb (продукт фотолиза)–CdTe.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robbilard J.J. Possible use of certain metallic azides for the development of dry photographic process // J. Photog. Science. – 1971. – V. 19. – P. 25–37.
2. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсибилизированный фотоэффект. – М.: Наука, 1980. – 384 с.
3. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П., Минько В.И., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник. – Киев: Наукова думка, 1992. – 240 с.
4. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Сирик С.М. Закономерности образования твердофазного продукта фотолиза азида серебра // Химическая физика. – 2000. – Т. 19. – № 10. – С. 68–71.
5. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем AgN_3(A)-металл // Химическая физика. – 2000. – Т. 19. – № 8. – С. 22–25.
6. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Кинетика фотолиза гетеросистем азида серебра с теллуридом кадмия и оксидом меди (I) // Журн. физ. химии. – 2000. – Т. 74. – № 5. – С. 927–933.
7. Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем азид таллия – металл // Химическая физика. – 2001. – Т. 20. – № 12. – С. 15–22.
8. Власов А.П., Суровой Э.П. Фотоэлектрическая чувствительность гетеросистем азид таллия – алюминий в поле излучения // Журн. физ. химии. – 1991. – Т. 65. – № 6. – С. 1465–1469.
9. Суровой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. Определение работы выхода электрона из азидов серебра, свинца и таллия // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32. – № 2. – С. 162–164.
10. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Захаров Ю.А., Расматова С.В. Закономерности формирования твердофазного продукта фотолиза гетеросистем азид свинца – металл // Материаловедение. – 2002. – № 9. – С. 27–33.
11. Суровой Э.П., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н., Сирик С.М., Шурыгина Л.И., Расматова С.В. Формирование под действием света гетеросистем "азид свинца – свинец" // Журн. науч. и прикл. фотографии. – 2001. – Т. 46. – № 3. – С. 1–9.
12. А.с. 1325332 СССР. МКИ G01N 21/55. Устройство для измерения спектров отражения в вакууме // А.И. Турова, Г.П. Адушев, Э.П. Суровой и др. Заявлено 10.11.1985; Опубл. 24.07.1987, Бюл. № 27. – 5 с.: ил.
13. Суровой Э.П., Сирик С.М., Захаров Ю.А., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем азид серебра – оксид меди (I) // Журн. науч. и прикл. фотографии. – 2002. – Т. 47. – № 5. – С. 19–27.
14. Гаврищенко Ю.В. Фотолиз азидов тяжелых металлов и оптическая сенсибилизация этого процесса органическими красителями. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1969. – 20 с.